

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 6 月 17 日 (17.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/051379 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G03F 7/32, H01L 21/027, 21/304

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015150

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 27 日 (27.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-350600 2002 年 12 月 3 日 (03.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラリアント  
インターナショナルリミテッド (CLARIANT  
INTERNATIONAL LTD.) [CH/CH]; CH-4132 ムッテン  
ツ 1 ロートハウスシュトラッセ 6 1 Muttens (CH).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 政一  
(KOBAYASHI, Masakazu) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県  
小笠郡大東町 千浜 3 8 1 0 クラリアントジャパン  
株式会社内 Shizuoka (JP). 市川 洋之 (ICHIKAWA, Hi-  
royuki) [JP/JP]; 〒437-1496 静岡県 小笠郡大東町

千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャパン 株式会社内  
Shizuoka (JP). 山田 善章 (YAMADA, Yoshiaki) [JP/JP];  
〒107-8481 東京都 港区 赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS  
放送センター 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo  
(JP). 田中 啓一 (TANAKA, Keiichi) [JP/JP]; 〒107-8481  
東京都 港区 赤坂五丁目 3 番 6 号 TBS 放送セン  
ター 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 鐘尾 宏紀, 外 (KANAOKA, Hiroki et al.); 〒  
101-0063 東京都 千代田区 神田淡路町 2 丁目 1 0 番  
1 4 号 ばんだいビル 2 階 むつみ国際特許事務所 千  
代田オフィス Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RINSE LIQUID FOR LITHOGRAPHY AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN USING SAME

(54) 発明の名称: リソグラフィー用リンス液およびそれを用いたレジストパターン形成方法

(57) Abstract: A rinse liquid for lithography enables highly reproducible formation of especially a resist pattern with a high aspect ratio by preventing separation or collapse of the resist pattern. A method for forming a pattern using such a rinse liquid is also disclosed. The rinse liquid for lithography contains water and a nonionic surfactant having an ethyleneoxy group and not having a fluorine atom. The method for forming a resist pattern comprises a step in which a developed resist pattern is rinsed using the rinse liquid for lithography.

(57) 要約: 本発明は、レジストパターンの剥がれや倒れを防止し、特にアスペクト比の大きなレジストパターンを再現性よく形成することのできるリソグラフィー用リンス液およびそれを用いたパターン形成方法を提供する。本発明のリソグラフィー用リンス液は、水と、エチレンオキシ基を有しフッ素原子を有さない非イオン性界面活性剤を含有するものである。また、本発明のレジストパターン形成法は、前記リソグラフィー用リンス液を用いて、現像処理後のレジストパターンのリンスを行う工程を含むものである。

WO 2004/051379 A1

## 明 細 書

リソグラフィー用リンス液およびそれを用いたレジストパターン形成方法

5

## 技術分野

本発明は、リンス液組成物、さらに詳細には半導体デバイス、液晶表示素子などのフラットパネルディスプレイ（FPD）、カラーフィルター等の製造に用いられる感光性樹脂組成物の現像工程で好適に用いられる  
10 リソグラフィー用リンス液およびこのリンス液を用いたパターン形成方法に関する。

## 背景技術

LSIなどの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、カラーフィルター、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成或いは微細加工を行うために、従来からフ  
15 ォトリソグラフィー技術が利用されている。フォトリソグラフィー法においては、レジストパターンを形成するためポジ型またはネガ型の感光性樹脂組成物が用いられている。これら感光性樹脂組成物のうち、ポジ  
20 型フォトレジストとしては、例えば、アルカリ可溶性樹脂と感光性物質であるキノンジアジド化合物とからなる感光性樹脂組成物が広く利用されている。

ところで、近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、微細電子デバイス製造業界においてはデザインルールがハーフミクロンからクオーター  
25 ミクロンへ、或いは更にそれ以下への微細化が求められている。このようなデザインルールの更なる微細化に対応するためには、露光光源と

して可視光線或いは近紫外線（波長400～300nm）など従来使用されてきたものでは充分ではなく、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）等の遠紫外線や更にはX線、電子線等のようなより短波長の放射線を用いることが必要とされ、これら露光光源を用いるリソグラフィプロセスが提案され、実用化されつつある。このデザインルールの微細化に対応するべく、微細加工の際にフォトレジストとして用いられる感光性樹脂組成物にも高解像性のものが要求されている。さらに、感光性樹脂組成物には、解像性に加え、感度、パターン形状、画像寸法の正確さなどの性能向上も同時に求められている。これに対し、短波長の放射線に感光性を有する高解像度の感放射線性樹脂組成物として、「化学増幅型感光性樹脂組成物」が提案されている。この化学増幅型感光性樹脂組成物は、放射線の照射により酸を発生する化合物を含み、放射線の照射によりこの酸発生化合物から酸が発生され、発生された酸による触媒的な画像形成工程により、高い感度が得られる点等で有利であるため、従来の感光性樹脂組成物に取って代わり、普及しつつある。

しかしながら上記のように微細化が進むと、リソグラフィ工程の現像後におけるパターン倒れ、或いはパターン剥がれの問題が顕在化してきた。これらの問題は特にアスペクト比の高いパターン形成において顕著である。この問題を解決するための方法として、基板の表面処理や基板表面上への成膜処理などを行い、レジストと基板との接着力を向上させることにより、パターン倒れ或いはパターン剥がれを防止する方法が提案されている。この方法によれば、ある程度のパターン倒れおよびパターン剥がれの抑制が可能である。しかし、微細化が進んでくると、レジストパターンと基板の接触面積が小さくなるため、この方法によっての問題解決には限界がある。

ところで、リソグラフィ工程の現像後におけるパターン倒れ、或いはパターン剥がれが起る原因としては、次のようなことが知られている。すなわち、フォトリソを露光した後、現像処理が行われるが、現像後、レジストパターンから現像液を洗い流すためリンス液によってパターンのリンス（洗浄）がなされる。このときリンス液として純水が一般に広く用いられている。しかしリンス液として用いられている純水は非常に表面張力が大きい。リンス液を用いてレジストパターンをリンスする際には、リンスされたパターンを乾燥する過程で、互いに隣接するパターン間にリンス液が留まった状態が生じる。リンス液として純水を用いると、このレジストパターン間に留まったリンス液がその表面張力によって窪んだ状態となり、リンス液の表面張力により隣接するパターン間に負圧が生じ、このためレジストパターンの乾燥時に隣接するレジストパターンが互いに引っ張られる。このとき複数のパターン間における表面張力による負圧に差が出ると、パターン倒れやパターン剥がれが起ることとなる（例えば、特公平6-105683号公報、特開平8-8163号公報、特開平7-142349号公報、特開平7-140674号公報、特開平6-222570号公報参照）。

上記のパターン間に留まるリンス液の表面張力による負圧に基づくパターン倒れやパターンの剥がれの問題を解決するために、例えば、感光性樹脂組成物の成分調整や現像液、リンス液によるレジスト表面の改質により、レジスト表面とリンス液の接触角を特定の範囲にするパターン形成方法（特公平6-105683号公報（1～4頁））、最終リンス液として、加熱された温純水、界面活性剤を含有する純水或いは純水と相溶性を有する有機溶媒を用いるパターン形成方法（特開平8-8163号公報（1～3頁））、界面活性剤としてフッ素系界面活性剤を用いるなどして液の表面張力或いはレジストパターンへの濡れ性を低下させたり

5      リンス液を用いるパターン形成方法（特開平 7-142349 号公報（1 頁、8 頁））、アルコールなどの溶媒を含有する特定の表面張力を有する  
リンス液を用いるパターン形成方法（特開平 7-140674 号公報（1  
～2 頁、4 頁））、リンス液として熱水などの低粘度のリンス液を用いる  
10      パターン形成方法（特開平 6-222570 号公報（2～3 頁））など多  
数報告されているが、なお安価でかつ安全性が高く、特に、微細で、ア  
スペクト比の高いレジストパターンに対してパターン倒れやパターン剥  
がれを有効に防止できるリンス液が強く望まれている。

10      上記のような状況に鑑み、本発明はリソグラフィーリンス液、さらに  
詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレイ（FPD）、カラ  
ーフィルター、回路素子等の製造に用いられる感光性樹脂組成物の現像  
工程で好適に用いられる、安価で安全性が高く、特に、微細で、アスペ  
クト比の高いレジストパターンに対してパターン倒れやパターン剥がれ  
を有効に防止できるリソグラフィー用リンス液およびそれを用いたパタ  
15      ーン形成方法を提供することを目的とするものである。

#### 発明の開示

20      本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、リソグラフィー用リン  
ス液として、水にエチレンオキシ基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）を有しフッ素  
を有しない非イオン性界面活性剤を含有せしめたものを用いることによ  
り上記目的を達成できる、すなわち安価且つ安全で、特に微細でアスペ  
クト比が大きなパターン形成においてもパターン倒れや剥がれを生じる  
ことなく、良好なパターン形成を行うことができることを見だし、本  
発明に至ったものである。

25      すなわち、本発明は、水およびエチレンオキシ基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）  
を有しフッ素を有しない非イオン性界面活性剤を含有することを特徴と

するリソグラフィー用リンス液に関する。

また、本発明は、上記リソグラフィー用リンス液を用いて、現像後のレジストパターンのリンス処理を行うことを特徴とするレジストパターン形成方法に関する。

5

#### 発明の詳細な説明

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

まず、本発明のリソグラフィー用リンス液において用いられる水としては、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により、  
10 有機不純物、金属イオン等が除去されたもの、特に純水が好ましい。

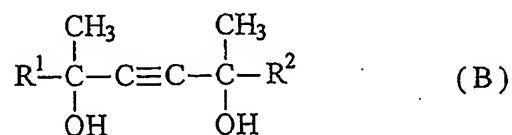
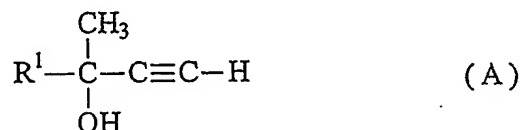
また、本発明のリソグラフィー用リンス液において用いられる界面活性剤は、エチレンオキシ基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）を有しフッ素原子を有しない非イオン性界面活性剤であれば何れのものでも良い。本発明のリンス液で用いられる非イオン性界面活性剤の代表的なものを例示すると、  
15 例えば以下（a）～（h）の非イオン性界面活性剤が挙げられる。本発明のリンス液で用いられる非イオン性界面活性剤がこれら代表例として例示したものに限られないことはもちろんである。

- (a)  $\text{R}-\text{CO}\cdot\text{O}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n\text{H}$
- (b)  $\text{R}-\text{CO}\cdot\text{NX}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n\text{H}$
- 20 (c)  $\text{R}-\text{O}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n\text{H}$
- (d)  $\text{R}-\text{NX}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n\text{H}$
- (e)  $\text{R}-\text{S}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n\text{H}$
- (f)  $\text{R}-\text{ph}-\text{O}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n\text{H}$
- (g) ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールブロック  
25 共重合体

(h) アセチレンアルコール類或いはアセチレングリコール類のエチ

レンオキサイド付加物またはエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加物

なお、上記 (a) ~ (f) の式中、R は、フッ素原子を含まない、置換基を有していてもよい、飽和または不飽和アルキル基を表し、X は、  
 5 Hまたは  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n\text{H}$  を表し、p h はフェニレン基を表し、n は各々独立して正の整数を表す。また、アセチレンアルコール類およびアセチレングリコール類としては、例えば次の一般式 (A) または (B) で示されるものが代表的なものとして挙げられる。



10 (式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、同一でも異なってもよい、直鎖または分岐鎖アルキル基を表す。)

本発明のリソグラフィー用リンス液で用いられる上記非イオン性界面活性剤として好ましいものを具体的に例示すると、例えば、竹本油脂社製、パイオニンD-225 (ポリオキシエチレンひまし油エーテル)、パイオニンD-2506D (ポリエチレングリコールジオレイルエステル)、  
 15 パイオニンD-3110 (ポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル)、パイオニンP-1525 (ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールブロック共重合体)、Air Products & Chemical Inc. 製、サーフィノール420、同440 (夫々アセチレングリコール類のポリエチレンオキサイドの1モル、3.5モル付加物)、同2502 (アセチレングリコール類のエチレンオキサイド5モル、  
 20

プロピレンオキサイド2モル付加物)などを挙げることができる。また、本発明において用いられる上記非イオン性界面活性剤は、多種類のものが市販されており、安価に入手可能で安全性にも優れている。

本発明においては、非イオン性界面活性剤は、単独で用いられても、  
5 2種以上が併用されてもよい。また、本発明の非イオン性界面活性剤は、  
リソグラフィー用リンス液中、通常20～5,000ppm、好ましくは50～3,000ppmの量で用いられる。含有量が20ppm未満  
の場合は、活性剤添加の効果が表れ難くなり、パターン倒れまたはパター  
ン剥離の発生率が高くなる。また、5,000ppmより高い場合は  
10 使用する界面活性剤によってはパターンの膨潤等が起り易くなり、パター  
ン倒れまたはパターン剥離の発生率が高くなるが多くなる。

なお、本発明においては、リンス液の表面張力、フォトレジストへの濡れ性を改善するため、必要であれば更に水に可溶な有機溶剤を添加してもよい。これら溶剤は水との均質液とされて用いられる。水に可溶な  
15 有機溶媒としては、水に対して0.1重量%以上溶解する溶媒であれば  
特に制限はなく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソ  
プロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン  
等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類、  
ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セ  
20 ロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、アルキルセロソ  
ルブアセテート、プロピレングリコールアルキルエーテル、プロピレン  
グリコールアルキルエーテルアセテート、ブチルカルビトール、カルビ  
トールアセテート、テトラヒドロフラン等の溶媒が挙げられる。これら  
具体例は単に有機溶媒の例として挙げたにすぎないもので、本発明で使  
25 用される有機溶媒がこれらの溶媒に限られるものではない。これら溶剤  
は、通常水100重量部に対し10重量部以下の量で用いられる場合が



多い。

次に、本発明のリソグラフィー用リンス液が適用されるレジストパターン  
の形成方法について説明する。本発明のリソグラフィー工程は、公  
知のポジ型の感光性樹脂組成物、ネガ型の感光性樹脂組成物を用いてレ  
ジストパターンを形成する方法として知られた何れのものであってもよ  
5 い。本発明のリソグラフィー用リンス液が適用される代表的なレジスト  
パターン形成方法をあげると、次のような方法が挙げられる。

まず、必要に応じて前処理されたシリコン基板、ガラス基板等に、感  
光性樹脂組成物をスピコート法など従来から公知の塗布法により塗布  
10 する。感光性樹脂組成物の塗布に先立ち或いは塗布形成されたレジスト  
膜上に、必要に応じ反射防止膜が塗布、形成されてもよい。基板に塗布  
された感光性樹脂組成物は、例えばホットプレート上でプリベークされ  
て溶剤が除去され、厚さが通常0.5～2.5ミクロン程度のフォトレ  
ジスト膜とされる。プリベーク温度は、用いる溶剤或いは感光性樹脂組  
15 成物により異なるが、通常20～200℃、好ましくは50～150℃  
程度の温度で行われる。フォトレジスト膜はその後、高圧水銀灯、メタ  
ルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、KrFエキシマレーザー、Ar  
Fエキシマレーザー、軟X線照射装置、電子線描画装置など公知の照射  
装置を用い、必要に応じマスクを介して露光が行われる。露光後、必要  
20 に応じベークングを行った後、例えばパドル現像などの方法で現像が行  
われ、レジストパターンが形成される。レジストの現像は、通常アルカ  
リ性現像液を用いて行われる。アルカリ性現像液としては、例えば水酸  
化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）などの水  
溶液或いは水性溶液が用いられる。現像処理後、リンス液を用いてレジ  
25 ストパターンのリンス（洗浄）が行われる。なお、形成されたレジスト  
パターンは、エッチング、メッキ、イオン拡散、染色処理などのレジス

トとして用いられ、その後必要に応じ剥離される。

本発明のリソグラフィー用リンス液は、何れの感光性樹脂組成物により形成されたレジストパターンに対しても適用することができる。本発明のリソグラフィー用リンス液が適用できる感光性樹脂組成物の代表的なものを例示すると、ポジ型では、例えば、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるもの、化学増幅型感光性樹脂組成物などが、ネガ型では、例えば、ポリケイ皮酸ビニル等の感光性基を有する高分子化合物を含むもの、芳香族アジド化合物を含有するもの或いは環化ゴムとビスアジド化合物からなるようなアジド化合物を含有するもの、ジアゾ樹脂を含むもの、付加重合性不飽和化合物を含む光重合性組成物、化学増幅型ネガ型感光性樹脂組成物などが挙げられる。

本発明のリソグラフィー用リンス液が好適に適用できる感光性樹脂組成物として、キノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型感光性樹脂組成物が挙げられるが、このキノンジアジド系感光剤とアルカリ可溶性樹脂とからなるポジ型感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド系感光剤およびアルカリ可溶性樹脂を具体的に例示すると、キノンジアジド系感光剤としては、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸、これらのスルホン酸のエステル或いはアミドなどが、またアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、アクリル酸或はメタクリル酸の共重合体などが挙げられる。ノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール等のフェノール類の1種又は2種以上と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等のアルデヒド類の1種以上から製造されるものが好ましいものとして挙げられる。

また、化学増幅型の感光性樹脂組成物は、ポジ型であれネガ型であれ本発明のリンス液が適用されるに好ましいものである。化学増幅型レジストは、放射線照射により酸を発生させ、この酸の触媒作用による化学変化により放射線照射部分の現像液に対する溶解性を変化させてパターンを形成するもので、例えば、放射線照射により酸を発生させる酸発生化合物と、酸の存在下に分解しフェノール性水酸基或いはカルボキシル基のようなアルカリ可溶性基が生成される酸感応性基含有樹脂からなるもの、アルカリ可溶樹脂と架橋剤、酸発生剤からなるものが挙げられる。

本発明のリソグラフィー用リンス液は、特に、微細で、アスペクト比の高いレジストパターンに対しても有効にパターン倒れ、パターン剥離を改善することができるものであり、このような微細なレジストパターンが形成されるリソグラフィー工程、すなわち、露光光源として、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー、更にはX線、電子線などを用いる、250nm以下の露光波長での露光を含むリソグラフィー工程によりレジストパターンを形成する方法が好ましい方法として挙げられる。さらに、レジストパターンのパターン寸法でみると、ライン・アンド・スペース・パターンにおける線幅、またはコンタクトホール・パターンにおける孔径が300nm以下のレジストパターンを形成するリソグラフィー工程を含むものが好ましい。

本発明のリンス液は、水、例えば純水を用いて現像後のレジストパターンをリンスした後の最終リンス液として用いてもよいし、また本発明のリンス液のみを用いて現像後のレジストパターンのリンス処理を行ってもよいが、本発明のリンス液の適用方法がこれらに限定されるものではない。例えば、必要に応じ水によるパターン洗浄を行った後本発明のリンス液を用いてパターンのリンス処理を行い、さらに水、例えば純水でリンス処理を行う方法による適用などであっても良い。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明をその実施例をもって説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるものではない。

5 実施例 1 ～ 22、比較例 1 ～ 11（リンス液の調整）

純水に表 1 の界面活性剤 A ～ I を各々表 2 および表 3 の濃度となるよう添加し、常温で 1 時間攪拌、溶解させることにより、実施例 1 ～ 22 および比較例 1 ～ 11 のリンス液 R-1 ～ R-33 を調整した。

表 1

	界面活性剤名	オキシエチレン基の有無	Type
A	パイオニン D-225	有	非イオン性
B	パイオニン D-2506D	有	非イオン性
C	パイオニン D-3110	有	非イオン性
D	パイオニン P-1525	有	非イオン性
E	サーフィノール 420	有	非イオン性
F	サーフィノール 440	有	非イオン性
G	パイオニン A-70-F	無	アニオン型
H	パイオニン B-231	無	カチオン型
I	パイオニン C-157A	無	両性型

10

表中、界面活性剤 A はポリオキシエチレンひまし油エーテル、同 B はポリエチレングリコールジオレイルエステル、同 C はポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル、同 D はポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールブロック共重合体、同 E はアセチレングリコール類のエチレンオキサイド付加物、同 F はアセチレングリコール類のポリエチ

15

レンオキサイド付加物、同Gはジオクチルホスフェート、同HはC<sub>12</sub>アルキルジメチルペンシルアンモニウム・クロライド、同IはC<sub>12</sub>アルキルジメチルベタインである。

表 2

実施例	リンス液	界面活性剤	濃度 (p p m)
1	R-1	A	100
2	R-2	A	1000
3	R-3	A	3000
4	R-4	B	100
5	R-5	B	300
6	R-6	B	500
7	R-7	B	2000
8	R-8	C	50
9	R-9	C	100
10	R-10	C	500
11	R-11	C	3000
12	R-12	D	100
13	R-13	D	300
14	R-14	D	500
15	R-15	D	1000
16	R-16	D	2000
17	R-17	E	50
18	R-18	E	100
19	R-19	E	500
20	R-20	F	50
21	R-21	F	100
22	R-22	F	500

表 3

比較例	リンス液	界面活性剤	濃度 (ppm)
1	R-23	なし	—
2	R-24	G	100
3	R-25	G	1000
4	R-26	G	3000
5	R-27	G	5000
6	R-28	H	200
7	R-29	H	500
8	R-30	H	1500
9	R-31	I	100
10	R-32	I	1000
11	R-33	I	3000

## 実施例 23

クラリアント社製反射防止膜AZ K r F-17Bを東京エレクトロ  
 ン社製スピナーにより6インチシリコンウェハーに回転塗布し、  
 190℃、90秒間ホットプレートにてベークを行い、800Åの膜が  
 得られるように調整した。膜厚はプロメトリスク社製膜厚測定装置にて  
 測定した。次にクラリアント社製フォトリソレジストAZ DX5160P  
 ('AZ'は登録商標、以下同じ)を、得られた反射防止膜上に回転塗布  
 し、130℃、60秒間ホットプレートにてベークを行い、0.51μ  
 mのレジスト膜が得られるように調整した。そしてキャノン社製縮小投  
 影露光装置FPA3000EX5(波長248nm)にて、2/3 An  
 n u l e rを使用し露光した。露光後、ホットプレートにて110℃、  
 60秒間ベークを行い、クラリアント社製現像液AZ 300MIFデベ  
 ロッパ(2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を

用いパドル現像（23℃、1分間）した。次いで、純水でリンス後、実施例1のリンス液R-1でリンス処理を行い、スピンド乾燥し、レジストパターンを得た。得られたレジストパターンを、表面観察装置KLA（KLAテンコール社製）にて、パターンサイズが140nmである1:1のライン・アンド・スペースを観察することにより、パターン倒れ（剥がれ）の評価を行った。その結果を表4に示す。なおパターン倒れ発生率は、被検体の観察時被検体中にパターン倒れが1つでも確認できればパターン倒れありとし、複数の被検体におけるパターン倒れありの被検体が存在する割合として示した。

10 実施例24～44

リンス液をR-1に代えてR-2～R-22とすること以外は実施例1と同様に行い、表4の結果を得た。

表 4

実施例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
2 3	R - 1	A	0
2 4	R - 2	A	0
2 5	R - 3	A	1 5
2 6	R - 4	B	0
2 7	R - 5	B	0
2 8	R - 6	B	0
2 9	R - 7	B	1 0
3 0	R - 8	C	0
3 1	R - 9	C	0
3 2	R - 1 0	C	0
3 3	R - 1 1	C	1 0
3 4	R - 1 2	D	0
3 5	R - 1 3	D	0
3 6	R - 1 4	D	0
3 7	R - 1 5	D	0
3 8	R - 1 6	D	1 0
3 9	R - 1 7	E	0
4 0	R - 1 8	E	0
4 1	R - 1 9	E	0
4 2	R - 2 0	F	0
4 3	R - 2 1	F	0
4 4	R - 2 2	F	0

比較例 1 2 ~ 2 2

リンス液を R - 1 に代えて R - 2 3 ~ R - 3 3 とすること以外は実施  
 5 例 1 と同様に行い、表 5 の結果を得た。



表 5

比較例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
1 2	R-2 3	なし	1 0 0
1 3	R-2 4	G	1 0 0
1 4	R-2 5	G	1 0 0
1 5	R-2 6	G	1 0 0
1 6	R-2 7	G	1 0 0
1 7	R-2 8	H	1 0 0
1 8	R-2 9	H	1 0 0
1 9	R-3 0	H	1 0 0
2 0	R-3 1	I	1 0 0
2 1	R-3 2	I	1 0 0
2 2	R-3 3	I	1 0 0

## 実施例 4 5

クラリアント社製反射防止膜 A Z A r F 1 C 5 D を東京エレクトロ  
 ン社製スピコーターにより 6 インチシリコンウェハーに回転塗布し、  
 2 0 0 ° C 、 6 0 秒間ホットプレートにてベークを行い、 3 9 0 Å の膜が  
 得られるように調整した。膜厚はプロメトリスク社製膜厚測定装置にて  
 測定した。次にクラリアント社製フォトレジス A Z E x p . T 9 4 7 9  
 を、得られた反射防止膜上に回転塗布し、 1 3 0 ° C 、 6 0 秒間ホット  
 プレートにてベークを行い、 0 . 4 4 μ m のレジスト膜が得られるように  
 調整した。そしてニコン社製ステッパー NS R - 3 0 5 B (波長 1 9 3  
 nm) にて、 2 / 3 A n n u l e r を使用し露光した。露光後、ホット  
 プレートにて 1 1 0 ° C 、 6 0 秒間ベークを行い、クラリアント社製現像  
 液 A Z 3 0 0 M I F デベロッパー ( 2 . 3 8 重量 % 水酸化テトラメチル  
 アンモニウム水溶液) を用いパドル現像 ( 2 3 ° C 、 1 分間) した。次い

で純水でリンス後、実施例 1 のリンス液 R-1 でリンス処理を行い、スピンド乾燥しレジストパターンを得た。得られたレジストパターンを、表面観察装置 K L A にて、パターンサイズが 130 nm である 1 : 1 のライン・アンド・スペースを観察することにより、パターン倒れの評価を行った。その結果を表 6 に示す。

#### 実施例 46 ~ 66

リンス液を R-1 に代えて R-2 ~ R-22 とすること以外は実施例 45 と同様に行い、表 6 の結果を得た。

表 6

実施例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
45	R-1	A	0
46	R-2	A	0
47	R-3	A	15
48	R-4	B	0
49	R-5	B	0
50	R-6	B	0
51	R-7	B	0
52	R-8	C	0
53	R-9	C	0
54	R-10	C	0
55	R-11	C	0
56	R-12	D	0
57	R-13	D	0
58	R-14	D	0
59	R-15	D	0
60	R-16	D	10
61	R-17	E	0
62	R-18	E	0
63	R-19	E	0
64	R-20	F	0
65	R-21	F	0
66	R-22	F	0

## 比較例 23～33

リンス液を R-1 に代えて R-23～33 とすること以外は実施例 4  
5 5 と同様に行い、表 7 の結果を得た。

表 7

比較例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
23	R-23	なし	100
24	R-24	G	100
25	R-25	G	100
26	R-26	G	100
27	R-27	G	100
28	R-28	H	100
29	R-29	H	100
30	R-30	H	100
31	R-31	I	100
32	R-32	I	100
33	R-33	I	100

## 実施例 67

クラリアント社製フォトレジストAZ EXP. 5555を東京エレクトロン社製スピナーにより6インチシリコンウェハーに回転塗布し、110℃、120秒間ホットプレートにてベークを行い、0.275μmの膜が得られるように調整した。膜厚はプロメトリスク社製膜厚測定装置にて測定した。そして日立社製電子線（EB）照射装置HLD-800にて電子線照射後、ホットプレートにて110℃、120秒間ベークを行い、クラリアント社製現像液AZ 300MIFデベロッパー（2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）を用いパドル現像（23℃、1分間）した。現像後、純水でリンスし、次いで実施例1のリンス液R-1でリンス処理を行い、スピン乾燥しレジストパターンを得た。得られたレジストパターンを、KLAにてパターンサイズが80nmである1:1のライン・アンド・スペースを観察することに

より、パターン倒れの評価を行った。その結果を表 8 に示す。

#### 実施例 68～87

リンス液を R-1 に代えて R-2～R-15 および R-17～R-22 とすること以外は実施例 67 と同様に行い、表 8 の結果を得た。

表 8

実施例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
67	R-1	A	0
68	R-2	A	0
69	R-3	A	0
70	R-4	B	0
71	R-5	B	0
72	R-6	B	0
73	R-7	B	10
74	R-8	C	0
75	R-9	C	0
76	R-10	C	0
77	R-11	C	10
78	R-12	D	0
79	R-13	D	0
80	R-14	D	0
81	R-15	D	10
82	R-17	E	0
83	R-18	E	0
84	R-19	E	0
85	R-20	F	0
86	R-21	F	0
87	R-22	F	0

比較例 34～44

リンス液をR-1に代えてR-23～R-33とすること以外は実施例67と同様に行い、表9の結果を得た。

表 9

比較例	リンス液	界面活性剤	パターン倒れ発生率 (%)
34	R-23	なし	100
35	R-24	G	100
36	R-25	G	100
37	R-26	G	100
38	R-27	G	100
39	R-28	H	100
40	R-29	H	100
41	R-30	H	100
42	R-31	I	100
43	R-32	I	100
44	R-33	I	100

#### 5 実施例88

クラリアント社製反射防止膜AZ KrF-17Bを東京エレクトロン社製スピナーにより6インチシリコンウェハーに回転塗布し、190℃、90秒間ホットプレートにてベークを行い、800Åの膜が得られるように調整した。膜厚はプロメトリスク社製膜厚測定装置にて測定した。次にクラリアント社製フォトリソレジストAZ DX5160Pを、得られた反射防止膜上に回転塗布し、130℃、60秒間ホットプレートにてベークを行い、0.51μmのレジスト膜が得られるように調整した。そしてキャノン社製縮小投影露光装置FPA3000EX5（波長248nm）にて、2/3 Annulerを使用し、フォーカスを変えながら、9本の1:1ライン・アンド・スペースパターンの露光を順

次行った後、ホットプレートにて110℃、60秒間ベークを行い、クラリアント社製現像液AZ 300MIFデベロッパー(2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を用いパドル現像(23℃、1分間)した。現像後、純水でリンスを行い、次いで実施例1のリンス液R-1でリンス処理を行い、スピン乾燥してパターンサイズが140nmの9本の1:1ライン・アンド・スペースレジストパターンを得た。得られたレジストパターンを日立社製走査線型電子顕微鏡で観察し、DOF(Depth of Focus:焦点深度)の評価を行った。DOFの値は、最終リンス後に9本のラインの何れもが倒れていないレジストパターンが得られるフォーカスの範囲を表した。フォーカス位置が適性フォーカスからずれるにしたがって、露光量の関係から、リンス後に得られる9本のライン・アンド・スペースパターンの両端のパターンが倒れ易くなる。結果を表10に示す。

#### 実施例89～109

リンス液をR-1に代えてR-2～R-22とすること以外は実施例89と同様に行い、表10の結果を得た。

表 10

実施例	リンス液	界面活性剤	D O F ( $\mu$ m )
8 8	R - 1	A	0 . 4
8 9	R - 2	A	0 . 4
9 0	R - 3	A	0 . 4
9 1	R - 4	B	0 . 2
9 2	R - 5	B	0 . 4
9 3	R - 6	B	0 . 4
9 4	R - 7	B	0 . 4
9 5	R - 8	C	0 . 4
9 6	R - 9	C	0 . 4
9 7	R - 1 0	C	0 . 4
9 8	R - 1 1	C	0 . 4
9 9	R - 1 2	D	0 . 4
1 0 0	R - 1 3	D	0 . 4
1 0 1	R - 1 4	D	0 . 4
1 0 2	R - 1 5	D	0 . 4
1 0 3	R - 1 6	D	0 . 4
1 0 4	R - 1 7	E	0 . 4
1 0 5	R - 1 8	E	0 . 4
1 0 6	R - 1 9	E	0 . 4
1 0 7	R - 2 0	F	0 . 4
1 0 8	R - 2 1	F	0 . 4
1 0 9	R - 2 2	F	0 . 4

比較例 4 5 ～ 5 5

リンス液を R - 1 に代えて R - 2 3 ～ R - 3 3 とすること以外は実施  
 5 例 8 8 と同様に行い、表 1 1 の結果を得た。



表 1 1

比較例	リンス液	界面活性剤	DOF ( $\mu\text{m}$ )
4 5	R-2 3	なし	0. 2
4 6	R-2 4	G	0. 2
4 7	R-2 5	G	0. 2
4 8	R-2 6	G	0. 2
4 9	R-2 7	G	0. 2
5 0	R-2 8	H	0. 2
5 1	R-2 9	H	0. 2
5 2	R-3 0	H	0. 2
5 3	R-3 1	I	0. 2
5 4	R-3 2	I	0. 2
5 5	R-3 3	I	0. 2

表 1 0、表 1 1 から、本発明のリンス液を用いることによりリンス後のパターン倒れが起き難くなり、露光の際のフォーカスズレに対する裕  
 5 度も改善されることが分る。

上記ではリンス液のシーケンスは、現像→純水→本発明のリンス液で行った結果を示したが、現像→本発明のリンス液、或いは現像→純水→本発明のリンス液→純水で行った場合も同様の結果が得られた。

さらに本発明のリンス処理後にベーク処理を行えば、レジストパターンの膨潤が防止できるという効果も得られる。  
 10

#### 発明の効果

以上述べたように、本発明のリソグラフィー用リンス液は安価かつ安全で、レジストパターンの剥がれや倒れを防止することができ、特にア  
 15 スペクト比の大きなレジストパターンの形成に好適に使用することがで

図 25。

25

## 請 求 の 範 囲

1. 水およびエチレンオキシ基 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) を有しフッ素原子を有しない非イオン性界面活性剤を含有することを特徴とするリソグラフィ用リンス液。  
5
2. 請求の範囲第1項に記載のリソグラフィ用リンス液において、上記非イオン性界面活性剤の濃度が20～5,000ppmであることを特徴とするリソグラフィ用リンス液。
3. 上記非イオン性界面活性剤が、アセチレンアルコール類またはアセチレングリコール類のエチレンオキサイド付加物またはエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンひまし油エーテル、ポリエチレングリコールジオレイルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミノエーテル、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールブロック共重合体の少なくとも何れか一種類であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載のリソグラフィ用リ  
10  
15  
20  
25
4. 請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のリソグラフィ用リンス液を用いて、現像後のレジストパターンのリンス処理を行うことを特徴とするレジストパターン形成方法。
5. 請求の範囲第4項記載のレジストパターン形成方法において、パターン寸法が300nm以下のレジストパターンを含むことを特徴とするレジストパターン形成方法。
6. 請求の範囲第4項または第5項に記載のレジストパターン形成方法において、レジストパターンが250nm以下の露光波長での露光を含むリソグラフィ工程で形成されたものであることを特徴とするレジストパターン形成方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/15150

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/32, H01L21/027, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/32, H01L21/027, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 99/15609 A1 (OLIN MICROELECTRONIC CHEMICALS, INC.), 01 April, 1999 (01.04.99), Full text & US 5977041 A1 & JP 2001-517728 A	1-3 4-8
X Y	JP 2000-338685 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 08 December, 2000 (08.12.00), Claims; Par. Nos. [0042] to [0058] (Family: none)	1-3 4-8
Y	US 5002857 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 March, 1991 (26.03.91), Full text & EP 347246 A2 & JP 2-3068 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
26 December, 2003 (26.12.03)

Date of mailing of the international search report  
20 January, 2004 (20.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15150

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-184099 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 09 July, 1999 (09.07.99), Full text (Family: none)	1-6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)).

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/32, H01L21/027, H01L21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/32, H01L21/027, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 99/15609 A1 (OLIN MICROELECTRONIC CHEMICAL S, INC.) 1999. 04. 01, 全文, & US 5977041 A1 & JP 2001-517728 A	1-3 4-6
X Y	JP 2000-338685 A (東京応化工業株式会社) 2000. 12. 08, 【特許請求の範囲】【0042】-【00 58】, (ファミリーなし)	1-3 4-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 12. 03

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2H 9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5002857 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 1991. 03. 26, 全文, & EP 347246 A2 & JP 2-3068 A	1-6
Y	JP 11-184099 A (三菱製紙株式会社) 1999. 07. 09, 全文, (ファミリーなし)	1-6